

POLYAMIDE ULTRAFINE FIBER NONWOVEN FABRIC AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP8144166**Publication date:** 1996-06-04**Inventor:** SAKAMOTO HIROYUKI; TANAKA SHIGEKI**Applicant:** TOYO BOSEKI**Classification:**

- international: **B01D39/16; D01F6/60; D04H1/42; H01M2/16;
B01D39/16; D01F6/60; D04H1/42; H01M2/16; (IPC1-7):
D04H1/42; B01D39/16; D01F6/60; H01M2/16**

- european:

Application number: JP19940286657 19941121**Priority number(s):** JP19940286657 19941121

Report a data error here

Abstract of JP8144166

PURPOSE: To obtain a polyamide ultrafine fiber nonwoven fabric suitable for a liquid filter having a low pressure loss, a battery or a cell separator good in wettability and a lightweight interlining cloth, etc., good in drapeability by melt blowing a polyamide polymer. **CONSTITUTION:** This polyamide ultrafine fiber nonwoven fabric is obtained by melting a 6-nylon polymer having 1.8-3.0 relative viscosity in a state thereof containing 0.05-1.0% moisture content expressed in terms of mass fraction, discharging the resultant melt at a discharge temperature within the range of (melting point of the polymer +30 deg.C) to (melting point thereof +100 deg.C) so as to provide ≤ 10 min residence time into fibers, providing an ultrafine web having 0.5-4.0 μ m average fiber diameter, $\leq 35\%$ CV% of the fiber diameter and ≤ 0.3 difference in relative viscosity between the fibers and the polymer expressed in terms of absolute value on a collecting unit at 3-25cm distance from a die with an air stream at a temperature of (melting point +30 deg.C) to (melting point +150 deg.C), then applying 0.01-0.3wt.% hydrophilic agent to the web and subsequently carrying out the calendering treatment. The resultant polyamide ultrafine fiber nonwoven fabric has $\leq 5\%$ CV of the basis weight, 0.15-0.80 filling ratio, 1.0-2.5 ratio of the maximum to the average flow rate pore diameters and ≥ 5 cm/30min sucking height of water is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-144166

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 4 H 1/42		R		
		X		
B 0 1 D 39/16		A		
D 0 1 F 6/60	3 1 1	A		
	3 2 1	C		
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-286657

(22) 出願日 平成6年(1994)11月21日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 坂本 浩之

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田中 茂樹

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリアミド極細繊維不織布およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 液体フィルターや電池セパレータに好適な平均繊維径が4.0 μ m以下で孔径分布の狭いポリアミド極細繊維不織布およびその製造法を提供する。

【構成】 平均繊維径が0.5 μ m~4.0 μ mのポリアミド繊維から構成された充填率が0.15~0.80で、かつ、最大孔径と平均流量孔径の比が1.0~2.5の間にあり、しかも水吸い上げ高さが5cm/30分以上の不織布の目付が均一なポリアミド極細繊維不織布、およびその製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均繊維径が $0.5\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ の間にあり、繊維径のCV%が35%以下である繊維により構成され、目付CVが5%以下である不織布からなることを特徴とするポリアミド極細繊維不織布。

【請求項2】 請求項1の不織布の充填率が $0.15\sim 0.80$ の間にあり、最大孔径と平均流量孔径の比が $1.0\sim 2.5$ の間にあり、かつ水の吸い上げ高さが $5\text{cm}/30$ 分以上のポリアミド極細繊維不織布。

【請求項3】 平均繊維径が $0.5\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ の間にあり、繊維径のCV%が35%以下である繊維よりなり、カレンダー加工により融着一体化され、充填率が $0.25\sim 0.80$ 、かつ最大孔径と平均流量孔径の比が $1.0\sim 2.5$ であり、水の吸い上げ高さが $10\text{cm}/30$ 分以上である不織布からなることを特徴とするポリアミド極細繊維不織布。

【請求項4】 請求項3に記載の不織布に平均繊維径が $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の不織布が少なくとも部分的に接着一体化されたポリアミド極細繊維不織布。

【請求項5】 親水化剤を不織布に対して 0.01 重量% ~ 0.3 重量%付与したのち、カレンダー加工を施した請求項1または請求項2に記載のポリアミド極細繊維不織布。

【請求項6】 繊維の相対粘度が $1.8\sim 3.0$ の間にあり、請求項1または請求項2または請求項3のいずれか1項に記載のポリアミド極細繊維不織布。

【請求項7】 メルトブロー法においてポリマーの相対粘度が $1.8\sim 3.0$ の間にあり、ポリアミドポリマーに質量分率で、 $0.05\%\sim 1.0\%$ の水分を含ませた状態で溶融させ、該ポリマーの融点 $+30^\circ\text{C}$ から融点 $+100^\circ\text{C}$ の間の吐出温度で滞留時間が10分以下になるように溶融押し出し、融点 $+30^\circ\text{C}$ から融点 $+150^\circ\text{C}$ の間の範囲の空気流を用いることを特徴とするポリアミド極細繊維不織布の製造法。

【請求項8】 メルトブロー法においてポリマーの相対粘度と不織布を構成する繊維の相対粘度の差の絶対値が 0.3 以下であり、ダイと不織布捕集体との距離が $3\text{cm}\sim 25\text{cm}$ である請求項7に記載のポリアミド極細繊維不織布の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メルトブロー法などにより提供されるポリアミド極細繊維不織布およびその製造法に関するものである。

【0002】 さらに詳しくは、本発明は、極細繊維不織布により構成される液体フィルター、電池セパレータ、衣料用芯地等に有用なポリアミド極細繊維不織布およびその製造法に関するものである。

【0003】 より具体的には、本発明は、繊維の切断が実質的にないため繊維の脱落がほとんどないリントフリ

一性に優れた不織布で、繊維が不織布中に均一に分散されハンドリング性がよく工程通過性に優れたポリアミド極細繊維不織布である。これらは、優れた孔径分布と素材の持つ親水性ゆえに、プライミング性がよく圧力損失の小さい液体フィルターやアルカリ2次電池をはじめとする濡れ性のよい電池セパレータ、ドレープ性のよい軽量芯地として有用なポリアミド極細繊維不織布および該不織布を操業性良く製造する方法に関するものである。

【0004】

【従来の技術】 近年、半導体技術の向上や地球環境問題の高まりから液体フィルターに対する濾過精度の向上の要求、また電池セパレータに関しては薄膜厚で、かつ濡れ性や保液性を改善したいという要求がますます高まりつつある。これらの要求充足のため、極細繊維不織布のニーズがますます高まってきている。また、衣料用芯地では婦人物を中心により目付が小さい薄手の軽量かつドレープ性に優れた極細繊維不織布の要求が大きい。最近、これらの要求に応える比較的安価で有用なポリプロピレン繊維製メルトブローン不織布が利用されるようになってきた。

【0005】 しかしながらポリプロピレン繊維は疎水性であるので、親水性の要求される用途では不織布に親水化剤を付与するなどの方法がとられてきた。しかし、工程が煩雑になりコストが上昇したり、効果の持続性が短いという問題を生じている。また、ドレープ性を改善する方法としてスパンレース法など流体交絡手段も用いられるがコスト面で問題があり用途が制限されてきた。

【0006】 こうした中で、親水性、ドレープ性などに優れた素材であるポリアミド繊維からなる極細繊維不織布の製造が注目を浴びている。極細繊維不織布の製造法としてはメルトブロー法があるが、生産性の問題やその極細化の容易さからほとんどの素材がポリプロピレン繊維であった。また、従来のメルトブロー法で得られるポリアミド不織布は、構成繊維のなかに繊維径が $4\mu\text{m}$ を超えるものが多数存在し、従って平均繊維径が大きかったり、ショット（玉状の太い繊維）により発生するピンホールと呼ばれる大きな孔が存在し、液体フィルターとして利用したときの濾過精度が低下したり、電池セパレータとして利用した際に保液性や遮蔽性が低下するという問題を生じた。また、芯地用途では婦人衣料用を中心に薄手の不織布の要求が高いが、繊維径が太かったり不織布目付が小さいと接着剤の通り抜け（ストライクバック）が問題となった。その結果、より繊維径が細く均質な不織布の要求が高まってきた。

【0007】 従来の技術としては、フィルターや電池セパレータとして適用可能なポリアミド極細繊維よりなるシート物が特開平3-69654号公報に開示されているが、耐水性が高いことが特徴であり、本発明の目的とする濡れ性の良さを発現することとその特性が全く異なる。また、該従来のシート物は表層部のみを融着させる

ことにより得られているが、本発明でカレンダー加工処理を行う際には断面方向により均一な充填率をもたらすことが好ましい形態である。

【0008】また、特開平 5-64418 号公報〔C O N H / C H₂ の比（アミド結合とメチレン基の比）〕が 1/9 から 1/12 の電池セパレータが開示されているが、繊維径が 3 μm から 10 μm と太かった。また通常のメルトブロー法により得られる不織布の繊維径の分布が大きく、太い繊維が多数存在するため水の吸い上げ特性が悪くなる傾向があった。また、ポリアミド樹脂はメルトブロー法など特に高温で成形加工される際に、ゲル化や後重合が生じやすいうえに、モノマーがオリフィス孔近傍に付着し、孔曲がりや孔詰まりを生じやすいため均一なポリマー吐出が難しく目付分布が大きかったり、操作性が悪いという問題があったがその対策が講じられていない。

【0009】また、同様の問題は特開平 6-192954 号公報に開示された不織布にもあてはまるが、3 次元交絡処理をされているため目付分布は均一化される傾向にある。しかしながら、繊維径が 3 μm より細くなると通常のメルトブロー繊維の場合には毛羽立ちの問題が大きくなり、ハンドリングに問題を生じた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】一般に親水性極細繊維の製造に適用される熔融紡糸法においては、平均繊維径を小さくするために単孔吐出量を小さくすることが必要となる。その結果、紡糸装置内でのポリマーの熔融滞留時間が長くなり、親水性ポリマーとして最も良く用いられるナイロン 6 は押出し過程の後重合によりポリマー粘度が部分的に上昇し、紡糸が不安定になるという問題があったり、またナイロン 66 の場合には熱劣化によるゲル化によりポリマー吐出孔の孔曲がりや孔詰まりなど紡糸安定性上好ましくない現象が起こった。この結果、ポリマーの均一吐出が難しくなり、繊維径の分布が大きくなったり、目付分布が高くなるという問題があった。

【0011】また、極細繊維不織布を製造するうえで特に有用なメルトブロー法は、低粘度のポリアミドポリマーが入手困難なことや、前述の紡糸不安定現象のためにほとんど行われていない。また、市販されているポリアミドポリマーは、分子量が高く、それゆえ熔融粘度が高くなるため細くなく、4 μm より細い繊維がほとんど得られていないという現状である。

【0012】かかる欠点を解決する方法の一つとして、相対粘度の低いポリマーを特別に作成することも考えられるが、コスト面で問題が大きい。また、重合度を抑制するため末端停止剤を多くしたり、カルボキシル末端基封鎖剤としてアミンを加えたりすると、熱劣化により黄変するという問題を生じる。また、その際には重合速度が低下するため所定分子量までの重合時間がかかってしまうという問題もあった。

【0013】また、ポリオレフィン極細繊維不織布は、比較的安価に入手可能であるが、耐薬品性に優れているものの濡れ性が不十分であり、その対策して親水化剤などをを用いた後加工処理により親水性を付与した際には、親水化剤が液中に溶け出すため問題を生じたり、またその持続性が悪いという問題がありその解決が必要であった。

【0014】本発明者らは、上記の問題点を考慮し、均一な不織布で、かつ繊維が融着され一体化されているため、ハンドリングや工程通過性がよいポリアミド極細繊維不織布を提供すること、さらには液体フィルター、電池セパレータ、衣料用芯地等に好適な不織布を得ることを目的として検討した結果、本発明に到達したものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均繊維径が 0.5 μm ~ 4.0 μm の間にあり、繊維径の CV % が 35 % 以下である繊維より構成され、目付 CV % が 5 % 以下である不織布からなることを特徴とするポリアミド極細繊維不織布である。

【0016】また、本発明は、平均繊維径が 0.5 μm ~ 4.0 μm の間にあり、繊維径の CV % が 35 % 以下である繊維より構成される不織布であって、充填率が 0.15 ~ 0.80 の間で、最大孔径と平均流量孔径の比が 1.0 ~ 2.5 の間にあり、かつ水の吸い上げ高さが 5 cm / 30 分以上のポリアミド極細繊維不織布である。

【0017】好ましい形態としては、平均繊維径が 0.5 μm ~ 4.0 μm の間にあり、繊維径の CV % が 35 % 以下である不織布がカレンダー加工により融着一体化され、充填率が 0.25 ~ 0.80 の間にあり、かつ最大孔径と平均流量孔径の比が 1.0 ~ 2.5 にあり、水の吸い上げ高さが 10 cm / 30 分以上のポリアミド極細繊維不織布である。

【0018】さらには、該不織布が 5 μm ~ 30 μm の平均繊維径の不織布と積層され、少なくとも部分的に接着一体化されたポリアミド極細繊維不織布である。

【0019】また、本発明の不織布の好ましい使用形態としては、親水化剤を 0.01 % ~ 0.3 % 付与したのちにカレンダー加工を施したポリアミド極細繊維不織布である。

【0020】また、繊維の相対粘度が 1.8 ~ 3.0 である極細繊維不織布であることが好ましい。

【0021】また、本発明は、メルトブロー法におけるポリマーの相対粘度が 1.8 ~ 3.0 の間にあるポリアミドポリマーに質量分率で 0.05 % ~ 1.0 % の水分を含ませた状態で熔融し、該ポリマーの融点 + 30 °C から融点 + 100 °C の間の吐出温度で滞留時間が 10 分以下になるように熔融押し出し、融点 + 30 °C から融点 + 50 °C の間の範囲の空気流を用いてポリアミド極細繊維

不織布を製造する方法である。

【0022】また、好ましい手段としては、ポリマーの相対粘度と不織布を構成する繊維の相対粘度の差の絶対値が0.3以下であり、ダイと不織布捕集体との距離が3cm~25cmであるメルトブロー法である。

【0023】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるポリアミドポリマーは、脂肪族ポリアミドが好ましく、特にナイロン6およびナイロン66が適している。特に表面張力が35dyn/cm以上のポリアミドであることが好ましい。また、場合により最大30重量%までマレイン酸変性ポリプロピレンや相溶化剤などを加えてもよい。

【0024】本発明の不織布の平均繊維径は0.5μm~4.0μmの間にあることが必要であり、好ましくは1.0μm~3.0μmの間にあり、特に好ましくは1.5μm~2.5μmの間である。一般に繊維径を小さくするほど、フィルター濾過精度や濡れ性、ドレープ性などが良くなるが、繊維径が0.5μmより小さくなると不織布の強度が弱くなり、工程通過性に問題を生じる。他方、繊維径が4.0μmより大きくなると、極細化によりもたらされる前述の好ましい効果が十分でなくなる。

【0025】また、繊維径のCV%は繊維径の標準偏差を平均値で除した百分率で示されるが、このCV%が35%以下であることが必要であり、好ましくは25%以下である。CV%が大きいことは、繊維の糸切れが多く、リントフリー性が十分でないことを意味し、また太い繊維の存在のためその近傍で大きなボアが存在するためフィルターやセパレータなどの分離またはバリア材として用いる際の性能を損なうため好ましくない。また、太い繊維は衣料用芯地としての風合いを損なうという問題を生じる。

【0026】この小さな繊維径分布は、紡糸応力を適切に調節することで分子の配向を通常のメルトブロー繊維より進めることにより構成される。その結果できた繊維はその細い繊維径にもかかわらず摩擦に対して繊維が切れにくいという特徴を有する。また、後重合やゲル化を防止するため、ポリマーの相対粘度を小さくし、オリゴマー量を少なくしたポリマーを適用したうえで、比較的低温で成形加工することにより安定な生産が可能となった。

【0027】不織布の目付CV%としては5%以下であることが必要であり、好ましくは3%以下である。従来、ナイロンポリマーは後重合やゲル化が生じやすいため低粘度のポリマーを用いて極細繊維不織布を製造する際には、ポリマー均一吐出が難しいため目付CV%を5%より小さくすることができなかった。本発明者らは後重合やゲル化を抑える紡糸方法により目付分布を小さくすることを可能とし、この目付CV%が小さいことと繊維径CV%の小さいことが、フィルターや電池セパレー

タなどの性能改善に有効であることを見いだした。

【0028】不織布の充填率については0.15~0.80の間にあることが必要であり、好ましくは0.25~0.75である。充填率が0.15より小さくなると繊維間の距離が大きくなり、分離材としての性能を損なう。一方、0.80より大きくなると流体の移動の抵抗が大きくなり液体フィルターとしての濾過抵抗が大きくなったり、繊維間の空隙が小さいため電池セパレータとしての保液性が小さくなるという問題を生じる。

10 【0029】また、濾過材や電池セパレータなどの分離材として本発明の不織布を用いる際には、繊維により形成される孔（マイクロポア）の孔径の分布がシャープであることが好ましく、これによりフィルター材の濾過精度と圧力損失のバランスやセパレータの保液性と吸液速度のバランス、芯地の接着樹脂の抗ストライクバック性と厚みのバランスを改善する。本発明ではポロメーターにより求められるポアサイズの分布を最大孔径と平均流量孔径の比であるポアインデックスで評価し、1.0~2.5の間にあることが重要であることを見いだした。ポアインデックスの値が2.5を超えると前述の

20 フィルター材の濾過精度と圧力損失のバランスやセパレータの保液性と吸液速度のバランス、芯地の接着樹脂の抗ストライクバック性と厚みのバランスなどが悪くなる。

【0030】また、水の吸い上げ高さについては5cm/30分以上であることが必要であり、好ましくは10cm/30分以上である。吸い上げ高さが5cm/30分より小さくなるとフィルターの液の濡れ性が悪くなる。また、驚くべきことにポアサイズの分布があまり変わらない濾材でも吸液性の高い濾過材の方が濾過精度、ライフともに高いことが濾過テストにより明らかになった。この原因については明らかではないが、液が濾材全体に行き渡りやすいためそれにより運ばれる捕集粒子が均一に捕集されるためであると推定している。

30 【0031】本発明の不織布の好ましい風速5cm/秒での通気抵抗は、2mmAq以上500mmAq以下である。通気抵抗が2mmAqより小さいと液体フィルターとして使用した際には、捕集効率が低下する。また、電池セパレータとして使用した場合には、ショートが発生しやすいなどの問題を生じる。一方、通気抵抗が500mmAqを超えると、液体フィルターやセパレータとして用いる際には通液性などが悪くなる。

【0032】本発明の不織布を構成する繊維の相対粘度(RVf)は、1.8以上3.0以下であればよいが、より好ましくは、2.0以上2.6以下である。RVfが1.8未満になると強度が低下し、寸法安定性、耐久性などに問題を生じる。またRVfが3.0を超えると熔融粘度が高く、繊維が細くなりにくくなり好ましくない。

50 【0033】また、ポリマーレジンと繊維の相対粘度の

差は0.3以下であることが必要である。この差が大きいとポリマーの溶融滞留時間により相対粘度が変化することを意味し、ポリマーをダイから押し出す際に吐出分布を発生させ問題となる。特に、極細繊維を製造する際には低粘度のポリマーが用いられるため、ポリマー配管面に付着したポリマーが剪断力により更新され難くなり滞留時間の分布を生じやすいため吐出斑を生じやすい。とくにメルトブロー法を適用する際には直接不織布の目付CV%となってあらわれ問題となる。

【0034】また、不織布を構成する繊維は、互いに融着していることが好ましい。繊維が互いに融着していると、不織布の引張強度が高くなり、工程でシートが切断されるという問題がなくなり工程通過性がよくなる。また、毛羽の発生が起りにくいためハンドリング性が良くなる。

【0035】本発明のポリアミド不織布はそのまま使用してもよいが、充填率調整や不織布の毛羽発生を抑制するためにフラットローラーによるカレンダー加工など熱処理を行うことが好ましい。特に熱処理は、120℃以下、好ましくは100℃以下で実施するのが好ましい。さらに不織布の強度を向上させるために、フラットローラーやエンボスローラーによる熱接着や、ニードルパンチ、水流交絡法などの手法を用いてもよい。特に芯地として使用する際は、水流交絡を実施することで、ドレープ性のさらなる向上、毛羽の抑制が期待できる。

【0036】次に濾過材として本発明の不織布を用いた際の好ましい形態について説明する。濾過材に使用される際の本発明の不織布の目付は20g/m²~100g/m²が特に好ましい。目付が20g/m²より小さくなると濾過精度がよくなり、一方、100g/m²を超えるとコストがかかるだけでなく濾過抵抗が大きくなり好ましくない。また、本発明の不織布の強度が不足する用途や襷折り加工するため濾材の腰が必要な際には、平均繊維径が10μm~30μmの間、好ましくは15μm~20μmの間にあり、かつ、目付が50g/m²~200g/m²の不織布を積層して用いるのが好ましい。

【0037】該積層不織布の材質は積層時の接着性の問題からポリアミドであるのが望ましいが、開孔（ポアサイズ）が大きい疎水性の素材であってもよい。また、不織布積層時の接着方法としては、エンボス加工やピンソニック加工、接着剤による積層などが考えられる。接着部面積は濾材として用いる際にデッドとなることが多いため、全体面積の10%以下であり、接着部が濾材全体に均一に分散していることが好ましい。

【0038】本発明の不織布を高粘度の液体の濾過に用いる際や電池セパレータとして用いる際には親水性を改善する必要がある場合も少なくない。一般にポリアミドの親水化には、ポリオキシポリエチレン系の親水化剤が用いられることが多いが、必ずしもそれに限定されるも

のではない。しかし、電池セパレータとして用いる際にはポリオキシエチレン系の親水化剤が特に有用である。付与する親水化剤の量は不織布の重量に対して0.01~0.3%であることが好ましい。付与量が0.3%より多くなると、過剰の親水化剤が液中に溶け出し濾過液や電解液の性能を悪化させるために好ましくない。一方、0.01%より小さくなると親水化剤が不織布に均一に付かなかつたり、親水性が不足するという問題を生じる。また、親水化剤を付与したのちカレンダーローラーなどで充填率を調整することが好ましい。先にカレンダー加工により充填率を大きくすると親水化剤が繊維間の細かい空隙に入りにくい場合があるためである。

【0039】本発明の不織布を電池セパレータとして用いる際には、カレンダー加工により不織布の厚みを0.05~0.20mmの間に調整することが好ましい。近年、電子機器の小型化に伴い、それに使用される電池に対しても小型化の要求が強い。そのため、セパレータの厚みを0.20mmより小さくする要求があるが、セパレータの他の要求特性との兼ね合いで厚みを小さくすることが困難であった。本発明者らは、繊維径の極細化とポアサイズの均一化によりこのバランスを取ることを可能とした。厚みが0.05mmより小さくなると遮蔽性に問題を生じることもわかった。

【0040】本発明の不織布を衣料用芯地として使用する場合、目付は3g/m²~50g/m²、好ましくは3g/m²~30g/m²であり、さらに好ましくは5g/m²~10g/m²である。目付は小さいほど表地とのなじみがよく、風合いがよくなり、特に婦人物軽量衣料芯地として適切である。しかしながら、目付が小さすぎると、接着剤の通り抜けであるストライクバックが問題となる。本発明の不織布を衣料芯地として用いる際には、水流交絡処理により繊維を絡ませることによって、表地への追従性が良い衣料芯地となる。

【0041】本発明の不織布を製造する好適な方法としては、相対粘度が1.8~3.0のポリマーに水を重量分率で0.05%~1.0%添加し、加水分解により相対粘度を低下させたのちに紡糸する方法である。本発明で使用可能なポリマーの相対粘度は1.8~3.0であり、相対粘度が3.0を超えると加水分解を実施しても繊維を細くすることが難しい。相対粘度が1.8より小さくなると毛管破断に起因すると推定される糸切れが発生し問題となる。

【0042】また、ポリマーに添加される水分の量は、ポリマー重量に対して0.05%~1.0%の間にあることが必要であり、好ましくは0.07%~0.5%の間で、特に好ましくは0.10%~0.30%である。水分率が0.05%未満ではポリマーの後重合が進み、粘度上昇を引き起こして、製糸挙動が不安定化するため好ましくない。また、水分率が1.0%を超えるとポリマーと加水分解反応しない過剰水の発泡による糸切れが

多発し、形成品として性能が低下するという問題を生じる。

【0043】また、ポリマーの相対粘度が3.0を超える場合、粘度を低下させるためには、大量の水を添加し、反応時間を長くとることが必要となる。しかし、実際の系では反応に使われなかった水分が存在しやすいために、これらの余剰水分がポリマーを吐出孔から押し出す際にガス化して発泡を生じるため糸切れの問題を生じる。

【0044】また、熔融ポリマーの配管内の滞留時間は10分以下であることが必要である。滞留時間が10分より長くなると配管部のデッドで長期滞留するポリマーが劣化してくるためか連続操業性に問題がでてくる。一方、滞留時間が短くなりすぎると加水分解反応が完了して添加した水分が完全に消費される前にポリマーが押し出され、発泡の問題を生じるため注意が必要である。ポリマーに添加する水の存在はポリマーのゲル化などの劣化を抑制する動きもあり、操業性の意味からも添加が必要である。操業性を改善するためには水などで予めモノマー類を抽出処理したポリマーを使用することが特に好ましい。

【0045】また、ポリマーの相対粘度と繊維の相対粘度の差は0.3以下であることが好ましい。相対粘度の差が大きくなるように添加水分を調整すると、ポリマーの配管内での滞留時間の分布により粘度斑を生じやすく糸切れや孔曲がりの原因となりやすい。また、粘度を大きく低下させるためには滞留時間を大きくとる必要があり、操業性の観点から好ましくない。

【0046】ポリマーの吐出温度はポリマーの融点+30℃から融点+100℃の間にあることが必要である。吐出温度が融点+30℃未満の場合、伸長性の問題で平均繊維径が4.0μmを超え、融点+100℃を超える場合にはポリマーの熱劣化が進行したりポリマーの後重合が起こり、紡糸挙動が不安定化する。また紡糸応力を十分高くとることができないために、糸の後伸びの問題が発生してくる。

【0047】また本発明の不織布の製造方法としてメルトブロー法を適用する際には、牽引空気流の温度は融点+30℃以上、融点+150℃以下の範囲である。温度が融点+30℃未満の場合、熔融ポリマーの粘度が高く伸長しにくいいため繊維を細く出来ない。逆に空気温度が融点+150℃を超える場合、繊維が完全に固化されずに糸切れを生じたり、ショットと呼ばれる玉状物が不織布捕集体上に落下してピンホールと呼ばれる穴を生じる。

【0048】また、メルトブロー法においてはダイと不織布捕集体間の距離(DCD)は3cm以上25cm以下、好ましくは3cm以上20cm以下、さらに好ましくは5cm以上20cm以下である。DCDが3cmより小さい場合、シートの充填率が高くなり液体フィルタ

ーとして使用した際に目詰まりを生じやすく、ライフが短くなる。さらには、ショットが発生しやすくピンホールと呼ばれる大きな孔のために濾過効率の低下が発生する。一方、DCDが25cmを超えると、毛羽立ちが発生しやすく工程通過性に問題が生じる。また液体フィルターとして使用する際にはシート中にローブ状物が増え濾過効率の低下が生じる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例にもとづいて説明する。本発明で用いた評価法は以下の通りである。

【0050】イ. 繊維径の測定

繊維の走査型顕微鏡写真を倍率1000倍で取り、その写真より任意に抽出した500本の繊維側面の幅を測定し、算術平均により決定した。また、標準偏差を平均値で割った値の百分率をCV%とした。

【0051】ロ. ポリマー相対粘度

96.0%に調整した硫酸をウベローゼ粘度計によって粘度を測定する(硫酸が一定体積を通過するのに所有する時間: T_o)。次に、ポリマー200mgを秤量し、調整した硫酸38.0gを添加する。試料が完全に溶解するまで、55℃に加熱する。完全に溶解した試料をウベローゼ粘度計によって粘度を測定する(溶液が一定体積を通過するのに所有する時間: T_i)。溶液と硫酸が一定体積を通過するのに所有する時間の比(T_i/T_o)から相対粘度を求める。

【0052】ハ. 繊維相対粘度

メルトブロー法によって得られた不織布200mgを試料とすること以外、ポリマー相対粘度と同様の方法によって測定する。

【0053】ニ. 厚み

2cm(幅方向)×10cm(長手方向)の試料の厚みをJIS L1096(一般織物物性試験方法)に準じ、7g/cm²の荷重で測定し平均値を求めた。

【0054】ホ. 充填率

2cm(幅方向)×10cm(長手方向)の試料を不織布幅全体で切り出して繊維の目付を秤量し、1m²当りの目付に換算した。不織布の端部は異方性が大きいいため両端5cmは測定より除外した。目付をポリマー比重(ナイロン6の場合には1.14前後)で割った値をさらに厚みで割り、無次元の充填率を求めた。

【0055】ヘ. 通気抵抗

直径φ47mmの円形に不織布を切り出しホルダーにセットし、空気流速を5cm/secに設定し、そのときのシート部の圧力損失を測定する。

【0056】ト. 最大孔径/平均流量孔径

コールター社製ポロメータIIで最大孔径、平均流量孔径を、ポロフィルを浸漬液として求め、その比を求めた。

【0057】チ. 水吸い上げ高さ

試料を幅2cm、長さ30cmの矩形に切り出し、イオン交換水にシート下端部5mm浸漬するように設置し、

30分後の水吸い上げ高さを求めた。

【0058】リ。濾過精度

平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子 125ppm の懸濁液を試液として用い、直径 47mm の円形に切り出した不織布を同一面、同一方向に5枚重ね、該懸濁液により濾過テストを実施し、濾過前と濾過後の溶液粒子濃度から液体フィルターの濾過効率を算出した。濾過速度は、 $200\text{ml}/\text{分}$ とした。溶液粒子濃度は、その懸濁度を積分球式濁度計で測定する。不織布の濾過効率は懸濁液濃度と最大出口濃度の比から求める。その計算式を次に示す。

$$\text{濾過精度}(\%) = [1 - C_o / C_i] \times 100$$

なお、 C_o は最大出口濃度(N TU)、 C_i は懸濁液濃度(N TU)である。

【0059】ヌ。濾過ライフ

平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子 125ppm の懸濁液を試液として用い、直径 47mm の円形に切り出した不織布を同一面、同一方向に5枚重ね、該懸濁液により濾過テストを実施し、不織布の前後(濾過前と濾過後)の圧力差が $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ になった時間を濾過ライフとした。濾過速度は、 $200\text{ml}/\text{分}$ とした。

【0060】ル。操業性

紡糸中にショット(玉状の太い繊維)の発生や糸切れ多発によるリントの発生など不安定現象がない状態で、安定吐出が可能な場合を操業性良好とし、反対に不安定現象が発生するときを操業性不良とした。

【0061】オ。毛羽立ち難さ

製造した不織布シートの表面を指で撫でたとき、不織布を構成している繊維が切断され、シート表面に指の軌跡が現れること、または巻き取ったシートを解舒するとき不織布表面の繊維が毛羽となることによって評価している。

【0062】実施例1

相対粘度2.8のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.8%、紡糸温度 300°C 、エアー温度 300°C 、滞留時間5分、ダイと不織布捕集体間の距離 22cm の条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は $3.6\mu\text{m}$ 、充填率0.17、RVf2.5のショットの無いシートが得られた。目付 $30\text{g}/\text{m}^2$ のシートを評価した結果を表1に示す。液体フィルター性能は繊維径が太いため濾過精度は低めであるが、ライフはタンクに貯蔵可能な試験液量いっぱいの30分でも差圧の上昇は $0.2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下であり良好な結果を示した。また、濡れ性も良好であった。毛羽立ちの問題もほとんどなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表1に示す。

【0063】実施例2

相対粘度2.0のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.3%、紡糸温度 300°C 、エアー温度 300°C 、滞留時間10分、ダイと不織布捕集体間の距離 5cm

mの条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は $0.8\mu\text{m}$ 、充填率0.16、RVf2.3のショットの無いシートが得られた。目付 $30\text{g}/\text{m}^2$ のシートを評価した結果を表1に示す。液体フィルター性能は繊維径が細いため濾過精度は極めて良好であり、ライフはその関係で若干短めであったが問題はない。また、濡れ性も良好であった。繊維径がかなり細いにもかかわらず、毛羽立ちの問題はほとんどなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表1に示す。

【0064】実施例3

相対粘度2.5のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.3%、紡糸温度 295°C 、エアー温度 295°C 、滞留時間5分、ダイと不織布捕集体間の距離 7cm の条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は $1.8\mu\text{m}$ 、充填率0.16、RVf2.4のショットの無いシートが得られた。目付 $30\text{g}/\text{m}^2$ のシートを評価した結果を表1に示す。液体フィルター性能は、繊維径が細いため濾過精度は極めて良好であり、ライフはその関係で若干短めであったが問題はない。また、濡れ性も良好であった。繊維径が細いにもかかわらず、毛羽立ちの問題はほとんどなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表1に示す。

【0065】実施例4

相対粘度2.5のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.15%、紡糸温度 295°C 、エアー温度 295°C 、滞留時間5分、ダイと不織布捕集体間の距離 7cm の条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は $2.7\mu\text{m}$ 、充填率0.15、RVf2.4のショットの無いシートが得られた。目付 $30\text{g}/\text{m}^2$ のシートを評価した結果を表1に示す。液体フィルター性能は、繊維径が細いため濾過精度は極めて良好であり、ライフはその関係で若干短めであったが問題はない。また、濡れ性も良好であった。繊維径が細いにもかかわらず、毛羽立ちの問題はほとんどなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表1に示す。

【0066】実施例5

相対粘度2.5のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.15%、紡糸温度 270°C 、エアー温度 350°C 、滞留時間5分、ダイと不織布捕集体間の距離 7cm の条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は $2.7\mu\text{m}$ 、充填率0.15、RVf2.4のショットの無いシートが得られた。目付 $30\text{g}/\text{m}^2$ のシートを評価した結果を表1に示す。液体フィルター性能は、繊維径が細いため濾過精度、ライフとも良好であった。また、濡れ性も良好であった。毛羽立ちの問題はほとんどなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表1に示す。

【0067】実施例6

相対粘度2.2のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.08%、紡糸温度 270°C 、エアー温度 28

0℃、滞留時間5分、ダイと不織布捕集体間の距離5cmの条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は2.3μm、充填率0.16、RVf2.4のショットの無いシートが得られた。目付30g/m²のシートを評価した結果を表1に示す。液体フィルター性能は、繊維径が細いため濾過精度、ライフとも良好であった。また、濡れ性も良好であった。繊維径が細いにもかかわらず、毛羽立ちの問題はほとんどなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表1に示す。

【0068】実施例7

*10

項 目	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
ポリマー相対粘度	2.8	2.0	2.5	2.5	2.5	2.2	2.5
水分率(重量%)	0.8	0.3	0.3	0.15	0.15	0.08	0.15
単孔吐出量(g/分/孔)	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸温度(℃)	300	300	300	295	270	270	270
エアー温度(℃)	300	300	300	295	350	280	350
エアー供給圧(Kgf/cm ²)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
滞留時間(分)	5	10	5	5	5	5	5
ダイ〜捕集体間距離(cm)	22	5	5	7	7	5	7
繊維相対粘度	2.5	2.2	2.3	2.4	2.4	2.4	2.4
平均繊維径(μm)	3.6	0.8	1.8	2.7	2.7	2.3	2.7
繊維径CV%	17	13	16	21	22	20	22
目付(g/m ²)	30	30	30	30	30	30	30
目付CV%	3.0	2.1	2.0	1.2	1.8	0.6	1.8
厚み(mm)	0.16	0.18	0.17	0.18	0.18	0.17	0.04
充 填 率	0.17	0.15	0.16	0.15	0.15	0.16	0.75
通気抵抗(mmAQ)	2.1	35	9.1	2.0	4.1	4.3	460
最大孔径/平均流量孔径	2.2	1.3	1.5	1.5	1.4	1.2	1.3
水吸い上げ高さ(cm)	6	19	18	15	14	18	6
濾過精度(%)	13	98	80	23	25	40	100
濾過ライフ(分)	30≦	3	6	25	23	17	2
操 業 性	良	良	良	良	良	良	良
毛羽立ち難さ	良	良	良	良	良	良	極良

【0070】比較例1

相対粘度3.2のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.4%、紡糸温度300℃、エアー温度300℃、滞留時間5分、ダイと不織布捕集体間の距離9cmの条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は4.5μm、充填率0.18、RVf3.0のシートが得られたが、ショットが若干発生し、ピンホールがいくつか認められた。目付30g/m²のシートを評価した結果を表2に示す。液体フィルター性能は繊維径が太いため実施例1より濾過精度は低く問題であった。また、

*実施例5で作った不織布をカレンダーローラーにより100℃で加熱プレスし、シート充填率を調整した。液体フィルター性能は、繊維径が細く、充填率も高いため濾過精度は極めて高く、バランス的にライフも問題はない。また、濡れ性も良好であった。カレンダー加工により繊維が融着しているため毛羽立ちの問題はなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表1に示す。

【0069】

【表1】

濡れ性も不十分であった。毛羽立ちの問題はほとんどなくハンドリングは良かった。その内容を表2に示す。

【0071】比較例2

相対粘度1.6のナイロン6レジンを使用して、レジン水分率0.08%、紡糸温度290℃、エアー温度290℃、滞留時間10分、ダイと不織布捕集体間の距離9cmの条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は0.4μm、充填率0.09、RVf1.6のショットの無いシートが得られた。目付30g/m²のシートを評価した結果を表2に示す。液体フィルター性能は織

繊維径が極めて細いため濾過精度は極めて良好であったが、実施例 2 より繊維径が小さいのに濾過精度が低かった。また、ライフはかなり短めであり問題であった。濡れ性は良好であった。繊維径がかなり細いため、毛羽立ちがひどくハンドリングが極めて困難であった。その内容を表 2 に示す。

【0072】比較例 3

相対粘度 2.8 のナイロン 6 レジンを使用して、レジン水分率 1.2 %、紡糸温度 325 °C、エアー温度 400 °C、滞留時間 5 分、ダイと不織布捕集体間の距離 7 cm の条件で紡糸した。製糸中、水が発泡するため糸切れが頻発した。平均繊維径は 2.7 μm 、充填率 0.16、RVf 2.3 のピンホールの多いシートが得られた。目付 30 g/m^2 のシートを評価した結果を表 2 に示す。液体フィルター性能は、ピンホールが存在するため濾過精度は実施例 4 よりかなり低く、ライフとのバランスがよくない。濡れ性は良好であった。繊維径が細いにもかかわらず、毛羽立ちの問題はほとんどなくハンドリングは非常に良かった。その内容を表 2 に示す。

【0073】比較例 4

相対粘度 2.5 のナイロン 6 レジンを使用して、レジン水分率 0.04 %、紡糸温度 300 °C、エアー温度 300 °C、滞留時間 5 分、ダイと不織布捕集体間の距離 9 cm の条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は 4.5 μm 、充填率 0.17、RVf 2.9 のシートが得られたがショットが若干発生し、ピンホールがいくつか認められた。目付 30 g/m^2 のシートを評価した結果を表 2 に示す。液体フィルター性能は繊維径が太いため実施例 1 より濾過精度が低く問題であった。また、濡れ性も不十分であった。毛羽立ちの問題もほとんどなくハンドリングは非常に良かった。その内容を表 2 に示す。

【0074】比較例 5

相対粘度 2.5 のナイロン 6 レジンを使用して、レジン水分率 0.15 %、紡糸温度 300 °C、エアー温度 300 °C、滞留時間 5 分、ダイと不織布捕集体間の距離 2 cm の条件で紡糸した。紡糸中、フライと呼ばれる糸切れが発生した。また、不織布シートはフィルム化した非常に脆いシートでピンホールを多数含んでいた。平均繊維径は 2.7 μm 、充填率 0.27、RVf 2.3 であった。目付 30 g/m^2 のシートを評価した結果を表 2 に示す。液体フィルター性能は繊維径が細いため濾過精

度は良好であり、ライフも問題ない。しかし、濡れ性はかなり悪かった。毛羽立ちの問題はなくハンドリングが非常に良かった。その内容を表 2 に示す。

【0075】比較例 6

相対粘度 2.5 のナイロン 6 レジンを使用して、レジン水分率 0.15 %、紡糸温度 300 °C、エアー温度 300 °C、滞留時間 5 分、ダイと不織布捕集体間の距離 30 cm の条件で紡糸した。製糸状態が良好で、平均繊維径は 2.7 μm 、充填率 0.13、RVf 2.3 のショットの無いシートが得られた。目付 30 g/m^2 のシートを評価した結果を表 2 に示す。液体フィルター性能については、濾過精度は良好であり、ライフも問題なかった。また、濡れ性も良好であった。しかし、毛羽立ちがひどくハンドリングが困難であった。その内容を表 2 に示す。

【0076】比較例 7

相対粘度 2.5 のナイロン 6 レジンを使用して、レジン水分率 0.15 %、紡糸温度 300 °C、エアー温度 300 °C、滞留時間 15 分、ダイと不織布捕集体間の距離 30 cm の条件で紡糸した。初期の製糸状態は良好であったが、紡糸開始後約 20 分で孔曲がり原因と推定されるショットが発生した。平均繊維径は 2.9 μm 、充填率 0.16、RVf 2.2 のピンホールを含むシートが得られた。目付 30 g/m^2 のシートを評価した結果を表 2 に示す。液体フィルター性能は、繊維径が細いため濾過精度は良好であったが、ピンホールの存在のためか実施例 4 や実施例 5 に比べて若干低めであった。ライフについては問題はない。また、濡れ性も良好であった。毛羽立ちの問題もほとんどなくハンドリングも非常に良かった。その内容を表 2 に示す。

【0077】比較例 8

実施例 5 で作った不織布をカレンダーローラーにより 100 °C で加熱プレスし、シート充填率を 0.9 に調整した。液体フィルター性能は、繊維径が細く、充填率も高いため濾過精度は極めて高いが、ライフが短すぎるため問題であった。しかし、濡れ性は良好であった。カレンダー加工により繊維が融着していたため毛羽立ちの問題はなく、ハンドリングは非常に良かった。その内容を表 2 に示す。

【0078】

【表 2】

項 目	比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリマー相対粘度	3.2	1.6	2.8	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
水分率(重量%)	0.4	0.08	1.2	0.04	0.15	0.15	0.15	0.15
単孔吐出量 (g/分/孔)	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸温度(℃)	300	280	325	300	300	300	300	270
エアー温度(℃)	300	280	400	300	300	300	300	350
エアー供給圧 (Kgf/cm ²)	1.2	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
滞留時間(分)	5	10	5	2.5	5	5	15	5
ダイ〜捕集体間距離 (cm)	9	9	9	9	2	30	7	7
繊維相対粘度	3.0	1.6	2.3	2.9	2.3	2.3	2.2	2.4
平均繊維径(μm)	4.5	0.4	2.7	4.2	2.7	2.7	2.9	2.7
繊維径CV%	22	15	39	45	21	21	20	22
目付(g/m ²)	30	30	30	30	30	30	30	30
目付CV%	2.7	3.2	8.5	10.1	1.2	1.2	1.8	1.8
厚み(mm)	0.15	0.30	0.17	0.18	0.10	0.21	0.17	0.03
充 填 率	0.18	0.09	0.16	0.17	0.27	0.13	0.16	0.90
通気抵抗(mmHg)	1.2	4.4	5.2	1.4	15.4	15.4	1.9	3.8
最大孔径/平均 流量孔径	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5	2.7	1.6	1.4
水吸い上げ高さ (cm)	2	19	9	4	7	12	13	7
濾過精度(%)	6	98	23	8	81	19	18	100
濾過ライフ(分)	30≦	1	18	30≦	0.5	28	26	0.2
操 業 性	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	良
毛羽立ち難さ	良	不良	良	良	良	不良	良	極良

【0079】

【発明の効果】本発明は、ポリアミドの極細繊維特性および好適な孔径分布のために液体フィルターや電池セパレータ、衣料用芯地等に好適で、かつハンドリングの優*

*れたポリアミド極細繊維不織布である。また、本発明の不織布製造法により、不織布の目付が全体的に均一で極細繊維特性の優れたポリアミド極細繊維不織布の提供が可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 2/16

識別記号 庁内整理番号

P

F I

技術表示箇所